

НОВЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ФОРМЫ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ ЕЕ КОМПЛЕКСОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ДИГИДРОКСИБЕНЗОПИРИЛИЯ

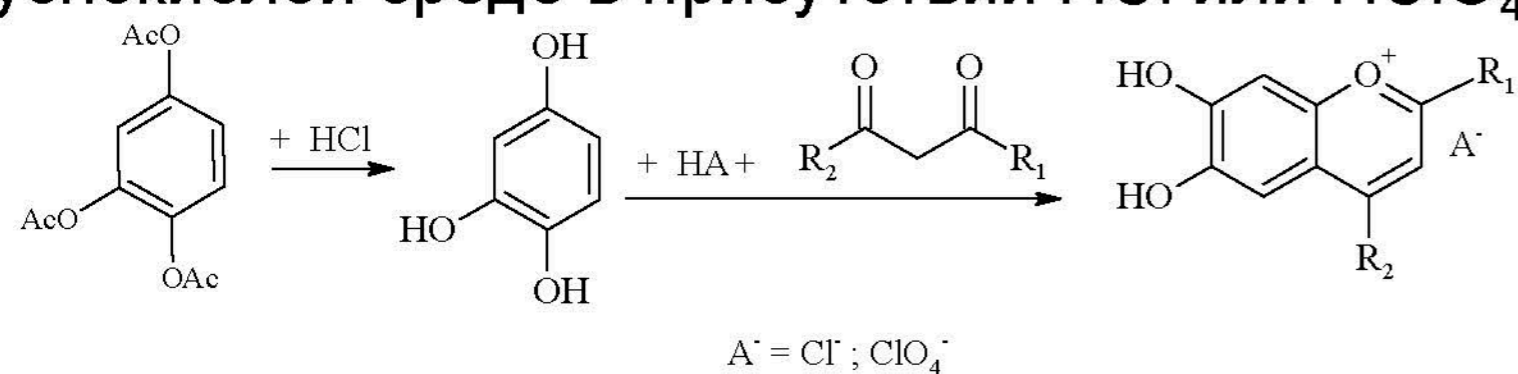
В.П. Дубовый, А.Н. Чеботарёв, Д.В. Снигур

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
кафедра аналитической и токсикологической химии

e-mail: alexch@ukr.net

Общеизвестно, что и на сегодняшний день важная роль в химическом анализе принадлежит органическим реагентам, поскольку они обладают широким спектром возможностей, благодаря применению, как для определения ионов металлов, так и для их концентрирования или разделения. Цель данной работы состоит в исследовании и оптимизации условий комплексообразования меди(II) с рядом производных хлорида (перхлората) 6,7-дигидроксибензопирилия (ДОХ), содержащих алкильные и фенильные заместители в положениях 2 и 4.

Производные 6,7-дигидроксибензопирилия: ДМДОХ ($R_1=R_2=CH_3$), МФДОХ ($R_1=C_6H_5$, $R_2=CH_3$) и ДФДОХ ($R_1=R_2=C_6H_5$) синтезировали конденсацией эквимольных количеств пирогаллола А и соответствующего β -дикарбонильного соединения в уксуснокислой среде в присутствии HCl или $HClO_4$:



Для оптимизации условий взаимодействия хромофоров (на примере ДФДОХ) с $Cu(II)$, изучено влияние кислотности среды, содержания этанола и поливинилового спирта (рис. 2) на комплексообразование.

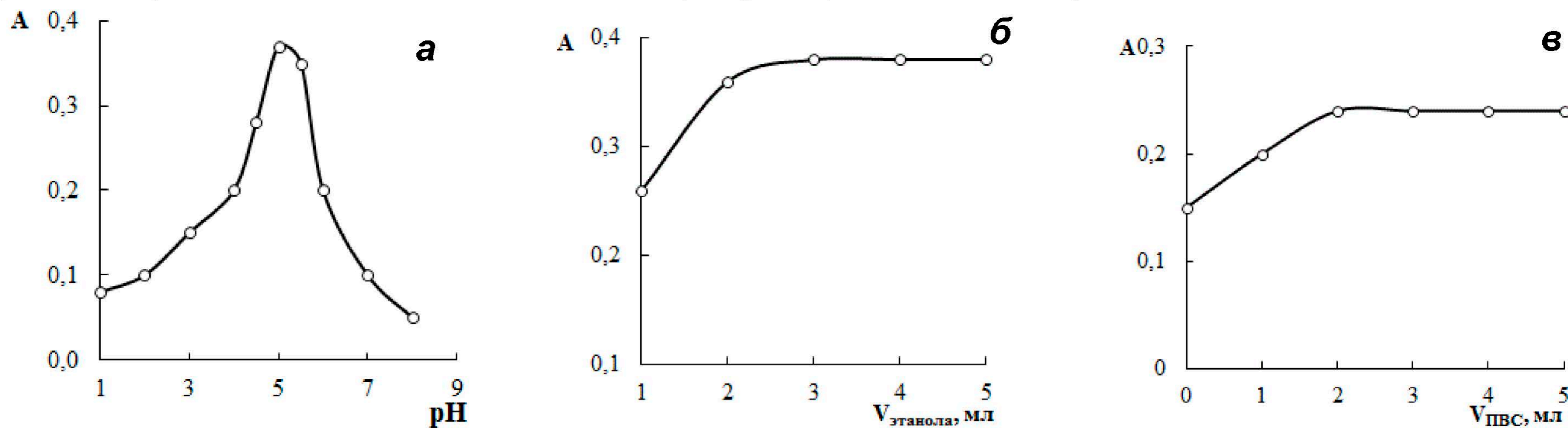


Рис. 2. Влияние кислотности среды (а), содержания этанола (б) и поливинилового спирта (в) на комплексообразование $Cu(II)$ с ДФДОХ, $l=1$ см.

Состав комплексов определяли методами (изомолярной серии, насыщения по лиганду (металлу) и сдвига равновесия (Рис. 3). Молярные коэффициенты поглощения и константы устойчивости определяли методом Комаря.

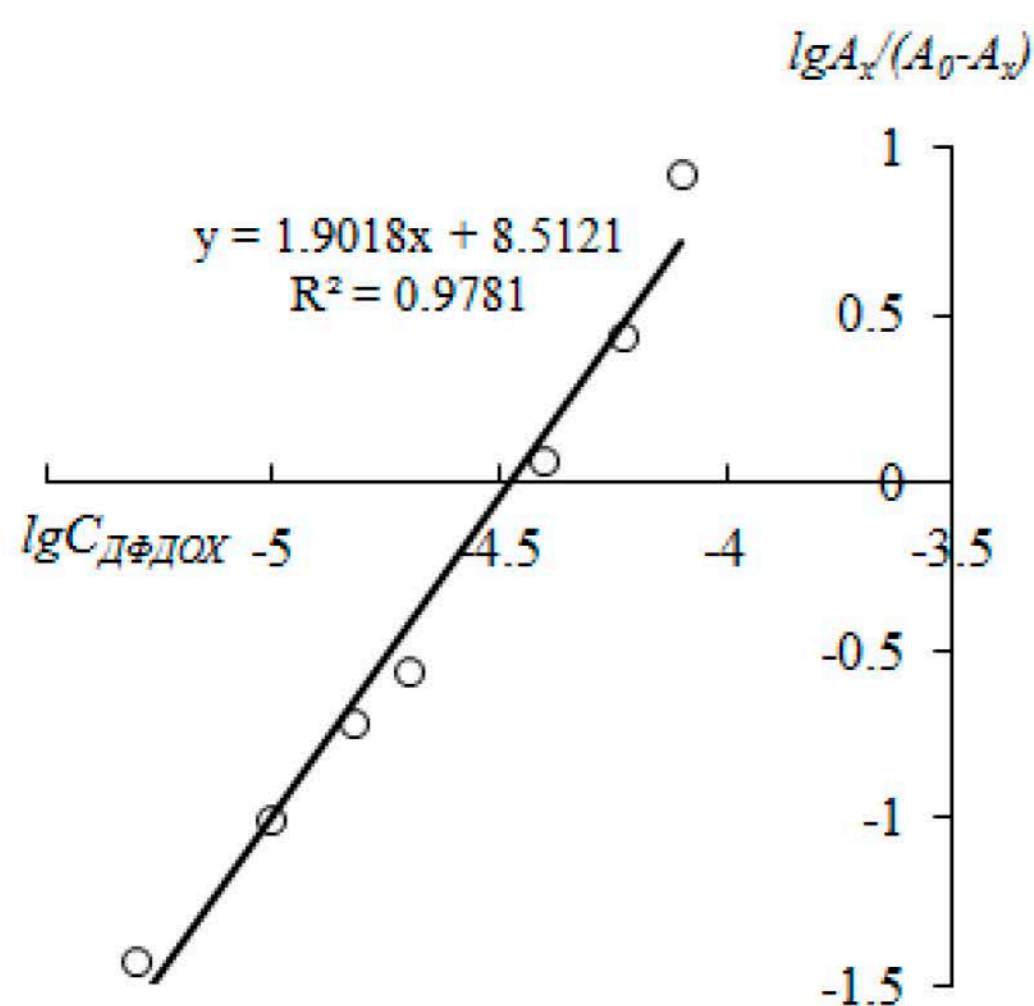


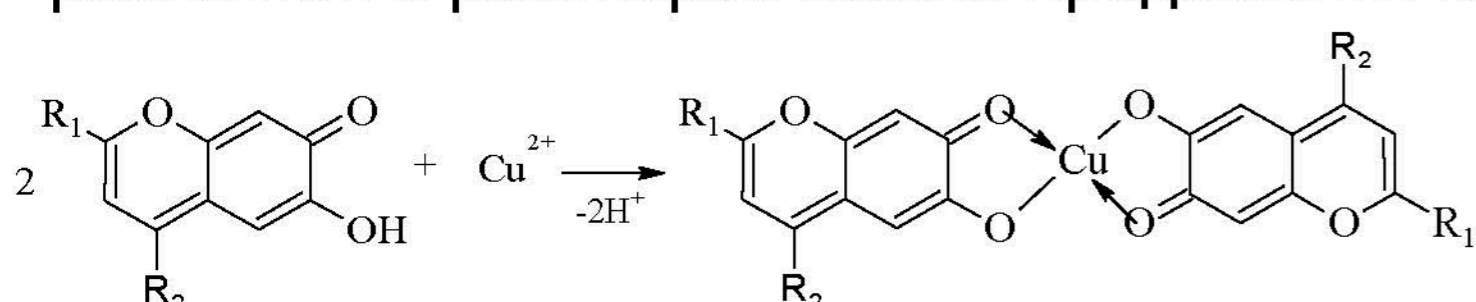
Рис. 3. Определение состава комплекса меди(II) с ДФДОХ методом сдвига равновесия, pH 5, $l=1$ см.

Таблица. Условия образования и химико-аналитические характеристики комплексов $Cu(II)$ с производными 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах

Реагент	$Cu(II):DOX$	$pH_{опт}$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ (λ , нм)	$lg\beta$
ДМДОХ ($R_1=R_2=CH_3$)	1:2	4,1	0,5 (480)	9,0
МФДОХ ($R_1=C_6H_5$; $R_2=CH_3$)	1:2	4,5	3,0 (540)	9,4
ДФДОХ ($R_1=R_2=C_6H_5$)	1:2	5,0	3,5 (560)	10,1

Согласно приведенным в таблице данным, следует заключить, что введение фенильных заместителей в положения 2 и 4 бензопирилиевого цикла ДОХ приводит к повышению оптимального pH комплексообразования, увеличению молярного коэффициента поглощения и контрастности реакции, а также приводит к образованию более прочных комплексов.

Основываясь на полученных экспериментальных результатах и литературных данных о состоянии $Cu(II)$ и данных реагентов в растворах можно предложить следующую схему комплексообразования в растворе:



Методом масс-спектрометрии подтверждено, что комплексообразователем выступает катион Cu^{2+} , а лиганд вступает в реакцию в форме ангидрооснования.

Спектры светопоглощения ДФДОХ и его медного комплекса приведены на рис. 1.

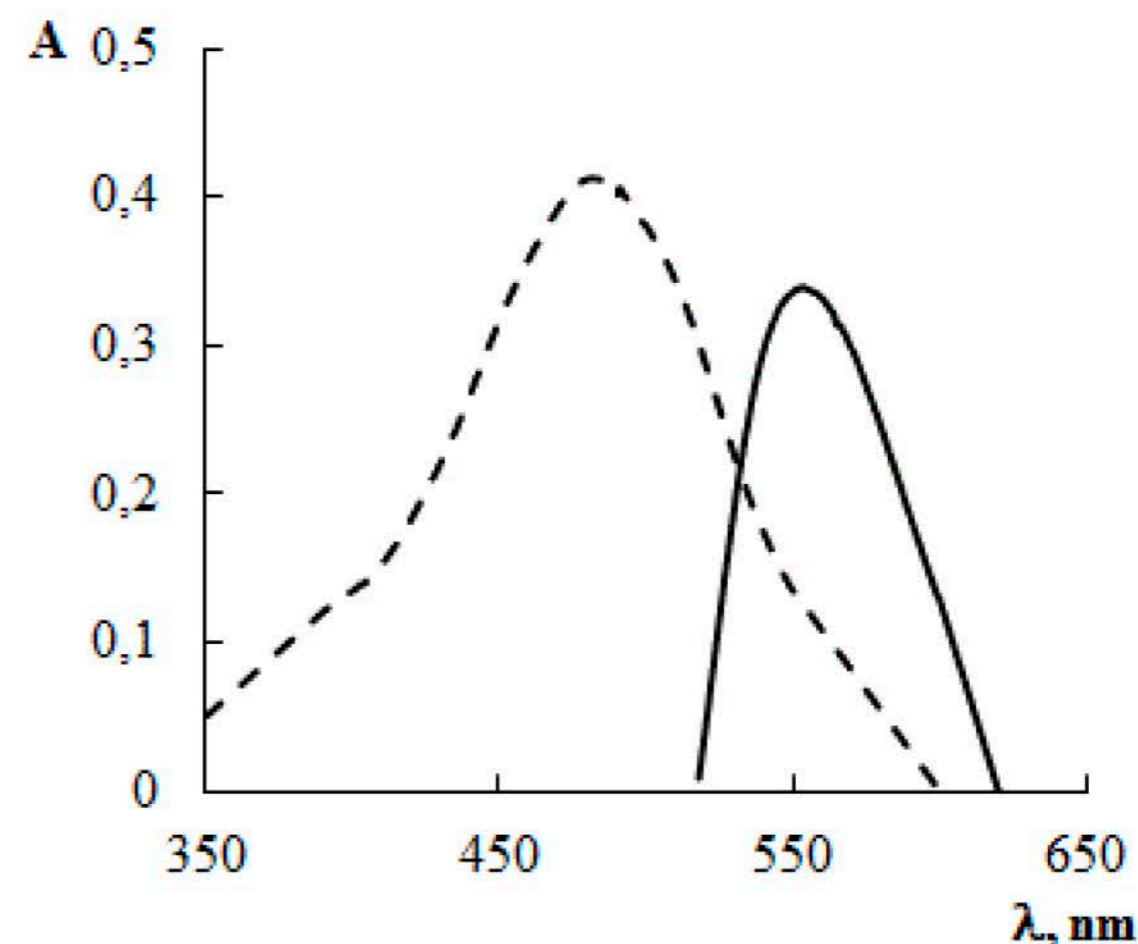


Рис. 1. Спектры поглощения ДФДОХ (пунктирная линия) и комплекса (сплошная линия), pH 5, $l=1$ см.

Как видно из рис. 1 при pH 5 реагент имеет одну широкую полосу поглощения с максимумом при 460 нм, а образование комплекса приводит к появлению новой полосы поглощения с максимумом при 560 нм.